

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-236095

(43)Date of publication of application : 13.09.1996

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

(21)Application number : 07-037232

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.02.1995

(72)Inventor : YASUGATA KOICHI

(54) SEPARATOR USED IN BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a film excellent in impregnating ability of electrolyte by mixing a polyvinylidene fluoride in the specific ratio in polyethylene having specific viscosity average molecular weight.

CONSTITUTION: A separator used in a battery contains polyethylene having viscosity average molecular weight not less than 50 thousands by 20 to 95wt.% and a polyvinylidene fluoride by 5 to 80wt.%. In a vinylidene fluoride used in this separator, weight average molecular weight is preferable to be 2 millions. More preferably, it is 100 thousands to 1 million. When a polyvinylidene fluoride having weight average molecular weight less than 50 thousands is used, since viscosity at melting is too low and uniform mixing with polyethylene is insufficient, it cannot be put to practical use. When the weight average molecular weight exceeds 2 millions, since fluidity at melting is small, thin film moldability by extrusion molding of a T die or the like is deteriorated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The separator used for the cell characterized by with a viscosity average molecular weight of 50,000 or more polyethylene containing 5 - 80wt% for 20 - 95wt% and polyvinylidene fluoride.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] It is related with separators for cells, such as a lithium cell and a lithium ion battery. If it furthermore states to a detail, it is related with the separator for nonaqueous electrolyte cells.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fine porosity film which consists of polyolefine and mixture of rubber is indicated as indicated by JP,6-163023,A.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The electrolytic-solution impregnating ability of the fine porosity film made from polyethylene which is generally hydrophobicity is not good. The quality of electrolytic-solution impregnating ability is greatly concerned with the productivity at the time of cell assembly. As for the sinking-in process of the electrolytic solution, it is common to carry out vacuum impregnation of an electrode and the separator, after inserting this winding object in the cell can after winding. The productivity of this sinking-in process becomes high, so that the electrolytic-solution impregnating ability of a separator is good.

[0004] Furthermore, it is said that the good separator of electrolytic-solution impregnating ability is excellent in the cycle property of a cell. Moreover, the charge-and-discharge property of a cell is so good that the alternating current electric resistance after electrolytic-solution sinking in is low. Then, although this invention person was indicating the separator which consists of polyethylene and mixture of ethylene propylene rubber, he was not enough.

[0005]

[Means for Solving the Problem] A header and this invention were completed for solution of an expected technical problem being made to polyethylene by mixing polyvinylidene fluoride. That is, it is the sinking-in approach of the electrolytic solution to the separator used for the cell characterized by with a viscosity average molecular weight of 50,000 or more polyethylene containing 5 - 80wt% for 20 - 95wt% and polyvinylidene fluoride, and this separator.

[0006] In this invention, a separator intervenes between the positive electrode of this cell, and a negative electrode, and means the fine porosity film with which it is made for a positive electrode and a negative electrode not to contact directly. As polyvinylidene fluoride used for this invention, a vinylidene fluoride homopolymer and a vinylidene fluoride copolymer are mentioned. Although what is 6 vinylidene fluoride, 3 fluoride-salt-ized ethylene, tetrafluoroethylene, and propylene fluoride and one or more sorts chosen from ethylene of copolymers as a copolymer of vinylidene fluoride is used, a vinylidene fluoride homopolymer is used preferably.

[0007] Weight average molecular weight is 50,000 or more, and, as for the polyvinylidene fluoride used for this invention, it is desirable that it is 2 million. It is 100,000 to 1 million still more preferably. When weight average molecular weight uses less than 50,000 polyvinylidene fluoride, the viscosity at the time of melting is too low, homogeneity mixing with polyethylene is inadequate, and practical use cannot be presented. Moreover, if weight average molecular weight exceeds 2 million, since the fluidity at the time of melting is small, the thin film moldability by extrusion molding, such as a T die, will worsen. The amount of the polyvinylidene fluoride contained in a separator is 80wt% to 5wt(s)%. Preferably, it is 50wt% to 10wt(s)%. If a content exceeds 80wt(s)%, at outlets, such as a T die, drawdown is large, and fabrication nature is bad and cannot present practical use. Moreover, as for the impregnating ability of the electrolytic solution, less than [5wt%] is not enough as a content.

[0008] Although high density, semi-gross density, and any of a low consistency are sufficient and such mixture is also available as polyethylene used for this invention, high density polyethylene is excellent in respect of fabrication nature. Moreover, as high density polyethylene, the crystalline homopolymer which carried out the polymerization of the ethylene may be desirable, and a copolymer with ethylene, the propylene not more than 10 mol %, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, etc. is sufficient as it. The viscosity average molecular weight of the polyethylene used for this invention is 50,000 or more. Less than, at the time of melting, as for homogeneity mixing with polyvinylidene fluoride, less than 50,000 are [viscosity average molecular weight] insufficient, and it cannot present practical use. Although especially the upper limit of viscosity average molecular weight cannot be specified, if viscosity average molecular weight exceeds 3 million, since the fluidity at the time of melting is small, the thin film moldability by extrusion molding, such as a T die, will worsen. The amount of the polyethylene contained in a separator is 20wt% to 95wt(s)%. The content of drawdown is large at outlets, such as a T die, less than [20wt%], and fabrication nature is bad and cannot present practical use. If a content exceeds 95wt(s)%, the impregnating ability of the electrolytic solution will become inadequate.

[0009] Hereafter, the desirable description is described among the separators used for the cell of this invention. Ten to 80% is desirable still more desirable, and porosity is 35% to 65%. At less than 10%, porosity has few amounts of sinking in of the electrolytic solution, and there is no **** in practical use as a separator for cells. If porosity exceeds 80%, a mechanical strength will fall and fault will arise at the time of cell assembly. 1kg/cm² or more of a bubble point is desirable. 2kg/cm² or more is 3kg/cm² or more still more preferably more preferably. The bubble point is said for the aperture as a separator to be too large and for an inter-electrode short circuit incidence rate to increase by less than 1kg/cm². Although there are various things as structure of a cell, when used as a separator of the cell wound around a curled form with an electrode, a certain thing of the elastic modulus of the direction of a machine is desirable 3000kg/cm² or more. The above-mentioned property is acquired by adjusting a raw material component ratio etc. Especially, a polymer molar fraction can adjust porosity and a polymer molar fraction, the class of plasticizer, and the quantitative ratio of inorganic fine particles or a plasticizer can adjust an aperture.

[0010] As for the thickness of a separator, it is desirable that it is 5 micrometers to 200 micrometers. In less than 5 micrometers, it is said that an inter-electrode short circuit incidence rate increases. If thickness exceeds 200 micrometers, alternating current electric resistance becomes high too much, and practical use cannot be presented. An example of the manufacture approach of this invention is explained to a detail. After fabricating in the shape of a sheet, carrying out kneading / heating fusion of a polymer, a plasticizer or a polymer, non-subtlety fine particles, and the plasticizer, it extract-removes and the separator used for the cell of this invention dries a plasticizer, or non-subtlety fine particles and a plasticizer, respectively, extends only 1 shaft orientations to 2 shaft orientations, and is obtained.

[0011] As a plasticizer, DBP, DOP, DNP, DBS, TBP, a liquid paraffin, etc. are mentioned, and the mixture of DOP, a liquid paraffin, and a DOP and a liquid paraffin is desirable from a viewpoint of compatibility with polyolefine. As a solvent of a plasticizer, polyethylene and polyvinylidene fluoride are not dissolved and common organic solvents, such as chlorine-based hydrocarbons, such as ketones, such as alcohols, such as a methanol and ethanol, an acetone, and MEK, 1,1,1-trichloroethane, and a methylene chloride, are used.

[0012] As non-subtlety fine particles, fines silicic acid, a calcium silicate, a calcium carbonate, fines talc, etc. are mentioned, and fines silicic acid with small particle diameter is especially desirable from a viewpoint of aperture control of a separator. A polymer, a plasticizer or a polymer and non-subtlety fine particles, and a plasticizer are fabricated in the predetermined amount of mixing using a T die etc. with a thickness of 50 to 500 micrometers in the shape of a sheet with melting kneading equipments, such as an extruder. Before supplying a polymer etc. to melting kneading equipments, such as an extruder, you may mix with the usual mixers, such as a Henschel mixer, and it is desirable from a viewpoint of homogeneity mixing. Moreover, in 30 to 170 degrees C, this sheet-like moldings may be rolled out from 25 micrometers in sheet thickness to 450 micrometers with a reduction roll, and is desirable from a viewpoint of improvement in smoothness.

[0013] It dries, after carrying out extract removal of the plasticizer using a solvent and carrying out extract removal of the plasticizer from a sheet-like moldings using desiccation or a solvent, it continues, and after extracting non-subtlety fine particles and drying with the extract solvent of non-subtlety fine particles, heating extension is carried out at 1 shaft orientations or 2 shaft orientations, and the method of obtaining a given thickness Mino separator is mentioned. The in general following mixed ratio of the amounts of mixing, such as a polymer, is desirable. "A mixed ratio" is [the following and] a weight ratio of each component to total weight (a polymer, a plasticizer or a polymer and a plasticizer, and non-subtlety fine particles). First, the polymer mixing ratio of polyethylene is explained. The mixed ratio of a polymer changes with viscosity average molecular weight of the polymer used. For example, when viscosity average molecular weight is high, it is desirable to set up a mixed ratio low. This is for affecting fabrication nature greatly, and, as for the mixed ratio of the viewpoint of fabrication nature to a polymer, selecting is desirable.

[0014] Moreover, if viscosity average molecular weight is less than 400,000, more than mixed ratio 50wt%, fabrication nature will be good and the selection range of a mixed ratio will spread. Viscosity average molecular weight can be adjusted also by mixing a polymer, and its mixing with high density polyethylene, and straight chain-like low density polyethylene and low density polyethylene is desirable. Although the viscosity average molecular weight of each of this polymer does not need to be less than 400,000, it is less than 600,000 still more preferably less than 1 million preferably less than 3 million from viewpoints, such as kneading nature. It is less than 500,000 most preferably.

[0015] Furthermore, it is desirable to adjust so that the viscosity average molecular weight of this polyolefine mixture may blend high density polyethylene, straight chain-like low density polyethylene, low density polyethylene, etc. and may become less than 400,000. Hereafter, the addition of the polymer of polyvinylidene fluoride is explained. as the amount contained in the separator in this invention with the content of polyvinylidene fluoride although the impregnating ability of the electrolytic solution differs -- more than 5wt% of a raw material -- if contained, remarkable effectiveness will be accepted and it will be more than 10wt% more preferably. In the manufacturing method of the separator which consists of a polymer and a plasticizer, the amount except a polymer turns into non-subtlety fine particles and the amount of mixing of a plasticizer in the manufacturing method which the amount except a polymer serves as a plasticizer and becomes from a polymer, non-subtlety fine particles, and a plasticizer. As for the mixed ratio of non-subtlety fine particles and a plasticizer, it is desirable for a plasticizer to be 1.5 or more to the non-subtlety fine particles 1. It falls [the fluidity at the time of fabrication] that this ratio is less than 1.5 and is not desirable.

[0016] Next, an approach to carry out sinking-in processing of the electrolytic solution is explained to the separator of this invention. Carbonates, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, and dimethyl carbonate, gamma-butyl lactone, a sulfolane, dimethyl sulfoxide, etc. are used for the electrolytic solution, and propylene carbonate is mainly used for it. In the above electrolytic solutions, electrolyte salts, such as LiPF₆, LiBF₄, and LiClO₄, may contain.

[0017] Sinking-in processing takes temperature down stream processing. since temperature processing may perform sinking in to

a separator after adjusting the electrolytic solution to constant temperature beforehand, and the electrolytic solution is infiltrated into a separator -- these -- warming -- you may process. It is desirable to carry out this temperature processing at an electrolytic-solution sinking-in process from viewpoints in the case of sinking in at the time of cell assembly etc. Although the temperature of the electrolytic solution needs to be 45 degrees C to 130 degrees C, it can decide experimentally easily and that example is given into an example so that selection of the temperature within the limits of this may serve as the electrolytic solution to be used or the electrolytic solution, and temperature to which an electrolyte salt does not decompose and deteriorate. 100 degrees C is 60 degrees C to 90 degrees C still more preferably from 45 degrees C preferably.

[0018] although based also on properties, such as viscosity of the electrolytic solution, if the time amount holding a separator is 2 minutes or more still more preferably and does not have disassembly of the electrolytic solution etc., degradation, etc. 60 seconds or more preferably 30 seconds or more, it is still more enough -- time amount maintenance may be carried out. Sinking-in processing is carried out within the cell can at the time of cell assembly, or this sinking-in process may give sinking-in processing of the electrolytic solution to a separator beforehand before cell assembly. Alternating current electric resistance found out falling by this sinking-in processing compared with the separator of processing in which it does not sink in so that this invention person might explain in the example. Two or less 1.2 ohm-cm is desirable still more desirable from a viewpoint of the charge-and-discharge property of a cell, and alternating current electric resistance is two or less 1.0 ohm-cm. By the well-known approach, the two or more sheet laminating of the separator explained above may be carried out, a laminating may be carried out to other well-known separators, and it may be used.

[0019]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained. In addition, a measuring method is also shown below.

(1) Using the viscosity-average-molecular-weight decalin of polyethylene, viscosity was measured with the UBEROZE mold viscometer at the measurement temperature of 135 degrees C, and viscosity average molecular weight was calculated by the formula of Chiang.

(2) the polystyrene conversion molecular weight by the weight average molecular weight GPC of polyvinylidene fluoride -- product made from (a) GPC measuring device: Oriental soda LS-8000 (b) column: -- GMHXL (c) solvent: -- DMF (d) column temperature: -- it measured at 40 degrees C.

[0020] (3) The porosity 10cmx10cm sample was started, the weight at the time of the water of a sample, the weight at the time of a bone dry, and thickness were measured, and it asked from the bottom type.

Porosity = (hole volume / separator volume) x 100 (%)

Hole volume = ((wet weight g) - oven dry weight (g)) the consistency of /water (g/cm³)

Separator volume = 100x thickness (cm)

(4) Bubble point ASTM The bubble point in ethanol was measured based on E-128-61.

(5) Using the form autograph AG-A mold by elastic-modulus Shimazu, the magnitude of a test piece performed the tension test in the distance between chucks of 50mm, and speed-of-testing 200 mm/min by width-of-face [of 10mm] x die length of 100mm, and measured the elastic modulus. The test piece was cut down so that the direction of a machine of a separator might turn into a longitudinal direction of a test piece.

[0021] (6) It measured with the AG [by alternating current electric resistance Ando Electric]-4311 mold LCR meter.

(a) Electrolytic solution : propylene carbonate 50 volume % dimethoxyethane 50 volume % lithium perchlorate 1 mol/dm³ (b) conditions : Distance between platinum-electrode plates 3mm plate area 0.785cm two alternating currents 1kHz (c) assembly : It measured with the dial gage of the 1 micrometer of the thickness minimum graduations of (7) separators indicated to drawing 2.

(8) Start a propylene carbonate sinking-in time amount separator to 30mmx30mm, and as shown in a glass plate with a thickness [3mm] of 25mmx20mm at drawing 2, insert. This this pinching anchorage is sunk in into propylene carbonate. Time amount until propylene carbonate sinks in all over a 30mmx30mm separator was made into propylene carbonate sinking-in time amount. The judgment of whether propylene carbonate sank in all over the separator has fully been visually judged with transparency (if propylene carbonate sinks in, transparency will improve notably and the part into which it does not sink, and a clear difference will come out).

[0022]

[Example 1] 10wt(s)%, high-density-polyethylene 25wt% of the viscosity average molecular weight 280,000, the polyvinylidene fluoride of weight average molecular weight 240,000 mixed liquid paraffin 42wt% with the Henschel mixer fines silicic acid 18wt% 5wt(s)%, and the high density polyethylene of viscosity average molecular weight 500,000 obtained the sheet-like moldings with a thickness of 140 micrometers using the sheet manufacturing installation which attached the T die of 450mm width of face in the phi30mm 2 shaft extruder for this mixture, and the phi300mm reduction roll. In addition, the viscosity average molecular weight of a polyethylene constituent was less than 400,000.

[0023] The thickness of the sheet which came out of the T die was [the temperature of 180 degrees C and a reduction roll of 500 micrometers and extrusion temperature] 120 degrees C. The fabricated sheet was immersed for 10 minutes into 1,1,1-trichloroethane, and after extracting a liquid paraffin, it was dried. Polyethylene and polyvinylidene fluoride were not extracted. It was immersed for 60 minutes into 60 more-degree C 25% caustic alkali of sodium, and fines silicic acid was extracted. Polyethylene and polyvinylidene fluoride were not extracted. Furthermore, it rinsed, and it dried and considered as the fine porosity film. Furthermore, the fine porosity film was 2-double-extended crosswise in 4 times and the direction of the direction of a machine by the stretcher under the 125-degree C ambient atmosphere, and the separator was obtained. The property of the obtained separator was shown in Table 1.

[0024]

[Example 2] It carried out like the example 1 except having used [high-density-polyethylene 8wt% of the viscosity average molecular weight 500,000] liquid paraffin 42wt% polyvinylidene fluoride 8wt [of weight average molecular weight 460,000], and fines silicic acid 18wt% high-density-polyethylene 24wt% of the viscosity average molecular weight 280,000. In addition, the viscosity average molecular weight of a polyethylene constituent was less than 400,000. Moreover, polyethylene and polyvinylidene fluoride were not extracted at the time of a plasticizer extract and a fines silicic acid extract. The property of the obtained separator was shown in Table 1.

[0025]

[Example 3] Except that viscosity average molecular weight used liquid paraffin 42wt% fines silicic acid 18wt% polyvinylidene fluoride 8wt% of the weight average molecular weight 240,000 straight chain-like low-density-polyethylene 6wt% of 120,000 high-density-polyethylene 18wt% of the viscosity average molecular weight 280,000 high-density-polyethylene 8wt% of the viscosity average molecular weight 500,000, it carried out like the example 1. In addition, the viscosity average molecular weight of a polyethylene constituent was less than 400,000. Moreover, polyethylene and polyvinylidene fluoride were not extracted at the time of a plasticizer extract and a fines silicic acid extract. The property of the obtained separator was shown in Table 1.

[0026]

[Example 4] It carried out like the example 1 except having used liquid paraffin 42wt% fines silicic acid 18wt% polyvinylidene fluoride 12wt% of the weight average molecular weight 240,000 high-density-polyethylene 18wt% of the viscosity average molecular weight 280,000 high-density-polyethylene 8wt% of the viscosity average molecular weight 500,000. In addition, the viscosity average molecular weight of a polyethylene constituent was less than 400,000. Moreover, polyethylene and polyvinylidene fluoride were not extracted at the time of a plasticizer extract and a fines silicic acid extract. The property of the obtained separator was shown in Table 1.

[0027]

[Example 5] Except that viscosity average molecular weight used liquid paraffin 37wt% fines silicic acid 13wt% polyvinylidene fluoride 8wt% of the weight average molecular weight 240,000 straight chain-like low-density-polyethylene 10wt% of 120,000 high-density-polyethylene 22wt% of the viscosity average molecular weight 280,000 high-density-polyethylene 10wt% of the viscosity average molecular weight 500,000, it carried out like the example 1. In addition, the viscosity average molecular weight of a polyethylene constituent was less than 400,000. Moreover, polyethylene and polyvinylidene fluoride were not extracted at the time of a plasticizer extract and a fines silicic acid extract. The property of the obtained separator was shown in Table 1.

[0028]

[Table 1]

| | 気孔率 (%) | 弾性率 (kg/cm ²) | B P (kg/cm ²) | 膜厚 (μm) | 含浸時間 (分) |
|-------|------------|------------------------------|------------------------------|------------|-------------|
| 実施例 1 | 5.8 | 3500 | 3.2 | 35 | 1分以下 |
| 実施例 2 | 5.8 | 4000 | 3.5 | 35 | 1分以下 |
| 実施例 3 | 5.8 | 3200 | 3.2 | 35 | 1分以下 |
| 実施例 4 | 5.8 | 3500 | 3.3 | 35 | 1分以下 |
| 実施例 5 | 5.8 | 3200 | 3.4 | 35 | 1分以下 |
| 比較例 1 | 5.3 | 7000 | 4.3 | 25 | 2分以上 |

[0029]

[The example 1 of a comparison] Ethylene-propylene rubber (EPO1P by Japan Synthetic Rubber [Co., Ltd.] Co., Ltd.) 2.2wt% of the weight average molecular weight 200,000, fines silicic acid 21wt%, DOP57wt% was mixed with the Henschel mixer and this mixture was fabricated by the sheet manufacturing installation which attached the T die of 450mm width of face in the phi30mm 2 shaft extruder with a thickness of 150 micrometers in the shape of a sheet high-density-polyethylene 8.8wt% of the viscosity average molecular weight 480,000 high-density-polyethylene 11wt% of the viscosity average molecular weight 3 million.

[0030] After the fabricated sheet was immersed for 10 minutes into 1,1,1-trichloroethane, it dried after extracting DOP, and it was immersed for 60 minutes into 60 more-degree C 25% caustic alkali of sodium and extracted fines silicic acid, it rinsed and dried and it was used as the fine porosity film. Furthermore, this fine porosity film was extended so that thickness might be set to 25 micrometers by the 1 shaft roll drawing machine heated by 125 degrees C, heat treatment was performed for 5 seconds under the 115-degree C ambient atmosphere, and it considered as the separator. The property of the obtained separator is shown in

Table 1.

[0031]

[Example 6] It started in magnitude of 80mm, four-corners immobilization was carried out at the 50mmx50mm Teflon plate with a thickness of 3mm, and after making it immersed on the conditions shown in Table 2 into the electrolytic solution (propylene carbonate 50 volume %, dimethoxyethane 50 volume %, perchloric acid 1 mol/dm³), alternating current electric resistance was measured for the separator of an example 1 under 25 degrees C of 80mmx ejection. A measurement result is shown in Table 2. Moreover, the temperature of the separator into which the electrolytic solution was infiltrated was the same as the temperature of the electrolytic solution.

[0032]

[The example 2 of a comparison] Electrolytic-solution sinking-in processing was carried out for the separator of the example 2 of a comparison like the example 6. The obtained result was shown in Table 2.

[0033]

[Table 2]

| | 浸漬保持時間 | 浸漬温度 | 交流電気抵抗 |
|-------|--------|------|----------------------|
| 実例 6 | 1 分 | 25℃ | 1.4Ω・cm ² |
| | 1 分 | 65℃ | 1.3Ω・cm ² |
| | 10 分 | 65℃ | 1.2Ω・cm ² |
| | 1 分 | 75℃ | 0.8Ω・cm ² |
| 比較例 2 | 1 分 | 25℃ | 1.6Ω・cm ² |
| | 1 分 | 65℃ | 1.6Ω・cm ² |
| | 10 分 | 65℃ | 1.7Ω・cm ² |
| | 1 分 | 75℃ | 1.8Ω・cm ² |

* 浸漬保持時間とは、25℃から2℃/minの昇温速度で昇温し、表-2に示される浸漬温度で保持する時間を言う。

* 浸漬温度とは、25℃から2℃/minの昇温速度で昇温し、表-2に示される浸漬時間保持する温度を言う。

[0034]

[Effect of the Invention] The separator of this invention is excellent in polyethylene by carrying out specified quantity mixing of the polyvinylidene fluoride at the impregnating ability of the electrolytic solution, and has the description that the separator after sinking in the electrolytic solution has low alternating current electric resistance.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-236095

(43) 公開日 平成8年(1996)9月13日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 M 2/16

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 2/16

技術表示箇所

P

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平7-37232

(22) 出願日

平成7年(1995)2月24日

(71) 出願人

000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者

安形 公一

滋賀県守山市小島町515番地

(54) 【発明の名称】 電池に用いられるセバレータ

(57) 【要約】

【構成】 粘度平均分子量5万以上のポリエチレン20～95wt%とポリフッ化ビニリデン5～80wt%を含有するセバレータ。

【効果】 含浸性の良い膜を得ることができ、特に非水電解液系電池のセバレータとして有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘度平均分子量5万以上のポリエチレンが20～95wt%、およびポリフッ化ビニリデンを5～80wt%を含有することを特徴とする電池に用いられるセパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】リチウム電池、リチウムイオン電池などの電池用セパレータに関する。さらに詳細に述べれば、非水系電解液電池用のセパレータに関する。

【0002】

【従来技術】特開平6-163023号公報に開示されているように、ポリオレフィンとラバーの混合物からなる微多孔膜が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般的に疎水性であるポリエチレン製の微多孔膜の電解液含浸性は良くない。電解液含浸性の良否は、電池組立時の生産性に大きく関わる。電解液の含浸工程は、電極とセパレータを捲回後電池缶に該捲回物を挿入した後、真空含浸するのが一般的である。セパレータの電解液含浸性が良好な程、この含浸工程の生産性は高くなる。

【0004】さらに、電解液含浸性の良好なセパレータは、電池のサイクル特性に優れると言われている。また、電解液含浸後の交流電気抵抗が低いほど、電池の充放電特性は良好である。そこで、本発明者は、ポリエチレンとエチレン・プロピレンラバーの混合物からなるセパレータを開示しているが、十分ではなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】ポリエチレンにポリフッ化ビニリデンを混合する事により、所期の課題の解決ができる事を見出し、本発明を完成した。すなわち、粘度平均分子量5万以上のポリエチレンが20～95wt%、およびポリフッ化ビニリデンを5～80wt%を含有することを特徴とする電池に用いられるセパレータ、及び該セパレータへの電解液の含浸方法である。

【0006】本発明において、セパレータとは、該電池の正極と負極間に介在し、正極と負極が直接接しないようにする微多孔膜を言う。本発明に用いられるポリフッ化ビニリデンとしては、フッ化ビニリデンホモポリマー及びフッ化ビニリデン共重合体が挙げられる。フッ化ビニリデンの共重合体としては、フッ化ビニリデンと三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、または、エチレンから選ばれた1種以上との共重合体であるものが用いられるが、好ましくはフッ化ビニリデンホモポリマーが用いられる。

【0007】本発明に用いられるポリフッ化ビニリデンは、重量平均分子量が5万以上であり、200万であることが好ましい。さらに好ましくは、10万から100万である。重量平均分子量が、5万未満のポリフッ化ビ

ニリデンを用いた場合、溶融時の粘度が低すぎ、ポリエチレンとの均一混合が不十分で実用に供することができない。また、重量平均分子量が200万を越えると、溶融時の流動性が小さいため、Tダイ等の押し出し成形による薄膜成形性が悪くなる。セパレータに含有されるポリフッ化ビニリデンの量は、80wt%から5wt%である。好ましくは、50wt%から10wt%である。含有量が80wt%を越えると、Tダイ等の出口において、ドローダウンが大きく、成形加工性が悪く、実用に供しえない。また、含有量が5wt%未満では、電解液の含浸性が十分ではない。

【0008】本発明に用いられるポリエチレンとしては、高密度、中密度、低密度のいずれでも良く、これらの混合物でも構わないが、高密度ポリエチレンが成形加工性の点で優れる。また、高密度ポリエチレンとしては、エチレンを重合した結晶性の単独重合体が望ましく、エチレンと10mol%以下のプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等との共重合体でも良い。本発明に用いられるポリエチレンの粘度平均分子量は5万以上である。粘度平均分子量が5万未満では、溶融時、ポリフッ化ビニリデンとの均一混合が不十分であり、実用に供することができない。粘度平均分子量の上限は特に規定できないが、粘度平均分子量が300万を越えると、溶融時の流動性が小さいため、Tダイ等の押し出し成形による薄膜成形性が悪くなる。セパレータに含有されるポリエチレンの量は、20wt%から95wt%である。含有量が20wt%未満では、Tダイ等の出口において、ドローダウンが大きく、成形加工性が悪く、実用に供しえない。含有量が95wt%を越えると、電解液の含浸性が不十分となる。

【0009】以下、本発明の電池に用いられるセパレータのうち好ましい特徴を述べる。気孔率は、10%から80%が好ましく、さらに好ましくは35%から65%である。気孔率が10%未満では、電解液の含浸量が少なく、電池用のセパレータとして実用に供さない。気孔率が80%を越えると、機械的強度が低下し、電池組立時に不具合が生ずる。バブルポイントは、1kg/cm²以上が好ましい。より好ましくは2kg/cm²以上、さらに好ましくは3kg/cm²以上である。バブルポイントが1kg/cm²未満では、セパレータとしての孔径が大きすぎ電極間の短絡発生率が高まると言われている。電池の構造として種々のものがあるが、渦巻き状に電極と共に捲回される電池のセパレータとして用いられる場合には、機械方向の弾性率は3000kg/cm²以上あることが望ましい。上記の性質は、原料成分比等を調整することにより得られる。特に、気孔率についてはポリマー分率により、孔径についてはポリマー分率、可塑剤の種類、無機粉体や可塑剤の量比により調整することができる。

【0010】セパレータの厚さは、5μmから200μ

mであることが望ましい。5 μ m未満では、電極間の短絡発生率が高まると言われている。厚さが200 μ mを超えると、交流電気抵抗が高くなりすぎて、実用に供しえない。本発明の製造方法の一例を詳細に説明する。本発明の電池に用いられるセバレータは、例えば、ポリマーと可塑剤、あるいはポリマーと無機微粉体及び可塑剤を混練・加熱溶融しながらシート状に成形した後、可塑剤あるいは、無機微粉体と可塑剤をそれぞれ抽出除去及び乾燥し、一軸方向のみまたは二軸方向に延伸して得られる。

【0011】可塑剤としては、DBP、DOP、DNP、DBS、TBP、流動パラフィン等が挙げられ、ポリオレフィンとの相溶性の観点から、DOP、流動パラフィン、DOPと流動パラフィンの混合物が望ましい。可塑剤の溶剤としては、ポリエチレン及びポリフッ化ビニリデンを溶解しないものであって、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、MEK等のケトン類、1, 1, 1-トリクロロエタン、塩化メチレン等の塩素系炭化水素等の一般的有機溶剤が用いられる。

【0012】無機微粉体としては、微粉珪酸、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、微粉タルク等が挙げられ、特にセバレータの孔径制御の観点から、粒子径の小さな微粉珪酸が好ましい。ポリマーと可塑剤あるいは、ポリマーと無機微粉体及び可塑剤を所定の混合量で、押し出し機等の溶融混練装置によりTダイ等を用いて、50 μ mから500 μ mの厚さのシート状に成形する。押し出し機等の溶融混練装置にポリマー等を投入する前に、ヘンシェルミキサー等の通常の混合機で混合しても構わず、均一混合の観点から望ましい。また、該シート状成形物は30℃から170℃の範囲で圧延ロールによって、シート厚さ25 μ mから450 μ mに圧延しても構わず、平面性の向上の観点から望ましい。

【0013】シート状成形物から、溶剤を用いて可塑剤を抽出除去した後乾燥、あるいは溶剤を用いて可塑剤を抽出除去した後乾燥し、続いて無機微粉体の抽出溶剤にて無機微粉体を抽出して乾燥した後、一軸方向にのみ、あるいは二軸方向に加熱延伸して、所定厚みのセバレータを得る方法が挙げられる。ポリマー等の混合量は、概ね下記の混合比率が好ましい。以下、「混合比率」とは、全重量（ポリマーと可塑剤、あるいはポリマーと可塑剤及び無機微粉体）に対する各成分の重量比率である。まず、ポリエチレンのポリマー混合比率について説明する。ポリマーの混合比率は使用されるポリマーの粘度平均分子量によって異なる。例えば、粘度平均分子量が高い場合は、混合比率を低く設定するのが望ましい。これは、成形加工性に大きく影響を与える為で、成形加工性の観点から、ポリマーの混合比率は選定することが望ましい。

【0014】また、粘度平均分子量が40万未満だと混合比率50wt%以上でも成形加工性は良好であり、混

合比率の選択範囲は広がる。粘度平均分子量は、ポリマーを混合することによっても調整でき、高密度ポリエチレンと直鎖状の低密度ポリエチレンや低密度ポリエチレンとの混合が望ましい。このそれぞれのポリマーの粘度平均分子量が、40万未満である必要はないが、混練性等の観点から300万未満、好ましくは100万未満、さらに好ましくは、60万未満である。最も好ましくは、50万未満である。

【0015】さらには、該ポリオレフィン混合物の粘度平均分子量が、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン等をブレンドして、40万未満となるよう調整するのが望ましい。以下、ポリフッ化ビニリデンのポリマーの添加量について説明する。ポリフッ化ビニリデンの含有量により、電解液の含浸性は異なるが、本発明中のセバレータに含有される量として、原料の5wt%以上含有すれば、顕著な効果が認められ、より好ましくは10wt%以上である。ポリマーと可塑剤からなるセバレータの製造法においては、ポリマーを除いた量が可塑剤となり、ポリマーと無機微粉体及び可塑剤からなる製造法においては、ポリマーを除いた量が、無機微粉体と可塑剤の混合量となる。無機微粉体と可塑剤の混合比率は、無機微粉体1に対して可塑剤が1.5以上であることが望ましい。この比率が1.5未満であると、成形加工時の流動性が低下し好ましくない。

【0016】次に、本発明のセバレータに電解液の含浸処理する方法について説明する。電解液には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの炭酸エステルや γ -ブチラクトン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドなどが用いられ、主には、プロピレンカーボネートが用いられている。上記のような電解液に、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄などの電解質塩が含有されていても構わない。

【0017】含浸処理には温度処理工程を要する。温度処理は、予め電解液を一定温度に調整してからセバレータへの含浸を行ってもよいし、セバレータに電解液を含浸させてしまってから、これらに加熱処理をしてもよい。電池組立時等に含浸する場合などの観点からは、電解液含浸工程で該温度処理をするのが望ましい。電解液の温度は、45℃から130℃であることが必要であるが、この範囲内の温度の選定は、使用する電解液あるいは、電解液と電解質塩が分解、劣化しない温度となるように、容易に実験的に決めることができ、その例は実施例の中に挙げる。好ましくは45℃から100℃、さらに好ましくは60℃から90℃である。

【0018】セバレータを保持する時間は、電解液の粘度等の性質にもよるが、30秒以上、好ましくは60秒以上、さらに好ましくは2分以上であり、電解液等の分解、劣化等がなければ、さらに十分な時間保持しても構わない。この含浸工程は、電池組立時の電池缶内で含浸

処理されるか、電池組立前に前もってセパレータに電解液の含浸処理を付しても構わない。本発明者は、実施例で説明するように、この含浸処理により、交流電気抵抗が未含浸処理のセパレータに比べて、低下することを見出した。交流電気抵抗は $1.2\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下が、電池の充放電特性の観点から好ましく、さらに好ましくは、 $1.0\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である。以上説明したセパレータは、公知の方法で2枚以上積層しても構わないし、その他の公知のセパレータと積層して用いても構わない。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。なお測定方法についても下記に示す。

(1) ポリエチレンの粘度平均分子量

デカリンを用い、測定温度 135°C でウベローゼ型粘度計により粘度を測定し、Chiangの式により粘度平均分子量を求めた。

(2) ポリフッ化ビニリデンの重量平均分子量

GPCによるポリスチレン換算分子量で、

(a) GPC測定装置：東洋ソーダ製 LS-8000

(b) カラム：GMHXL

(c) 溶媒：DMF

(d) カラム温度： 40°C

で測定した。

【0020】(3) 気孔率

$10\text{cm} \times 10\text{cm}$ のサンプルを切り出し、サンプルの含水時の重量、絶乾時の重量及び膜厚を測定し、下式から求めた。

気孔率 $= (\text{空孔容積} / \text{セパレータ容積}) \times 100 (\%)$
 空孔容積 $= (\text{含水重量} (g) - \text{絶乾重量} (g)) / \text{水の密度} (g / \text{cm}^3)$

セパレータ容積 $= 100 \times \text{膜厚} (cm)$

(4) バブルポイント

ASTM E-128-61に準拠し、エタノール中のバブルポイントを測定した。

(5) 弾性率

島津社製の型式オートグラフAG-A型を用いて、試験片の大きさが幅 $10\text{mm} \times$ 長さ 100mm でチャック間距離 50mm 、引張速度 $200\text{mm} / \text{min}$ において引張試験を行い、弾性率を測定した。試験片は、セパレータの機械方向が試験片の長手方向となるよう切り出した。

【0021】(6) 交流電気抵抗

安藤電気製AG-4311型LCRメータにて測定した。

(a) 電解液：プロピレンカーボネート 50体積%
ジメトキシエタン 50体積%

過塩素酸リチウム $1\text{mol} / \text{dm}^3$

(b) 条件：白金電極

極板間距離 3mm

極板面積 0.785cm^2

交流 1kHz

(c) 組立：図2に記載した

(7) セパレータの厚さ

最小目盛り $1\mu\text{m}$ のダイヤルゲージにて測定した。

(8) プロピレンカーボネート含浸時間

セパレータを $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ に切り出し、 $25\text{mm} \times 2.0\text{mm}$ の厚さ 3mm のガラス板に図2に示すように挟む。この該挟持固定物をプロピレンカーボネート中に含浸する。 $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ のセパレータ全面にプロピレンカーボネートが含浸されるまでの時間をプロピレンカーボネート含浸時間とした。セパレータ全面にプロピレンカーボネートが含浸されたか否かの判定は、透明性により目視で十分に判断できた（プロピレンカーボネートが含浸されると透明性が顕著に向上し、含浸されていない部位と明確な差がでる）。

【0022】

【実施例1】粘度平均分子量50万の高密度ポリエチレンが $10\text{wt}\%$ 、粘度平均分子量28万の高密度ポリエチレン $25\text{wt}\%$ 、重量平均分子量24万のポリフッ化ビニリデンが $5\text{wt}\%$ 、微粉珪酸 $18\text{wt}\%$ 、流動パラフィン $42\text{wt}\%$ をヘンシェルミキサーで混合し、該混合物を $\phi 30\text{mm}$ の二軸押し出し機に 450mm 幅のTダイを取り付けたシート製造装置と $\phi 300\text{mm}$ の圧延ロールを用いて、厚さ $140\mu\text{m}$ のシート状成形物を得た。なお、ポリエチレン組成物の粘度平均分子量は、40万未満であった。

【0023】Tダイを出たシートの厚さは、 $500\mu\text{m}$ 、押し出し温度は 180°C 、圧延ロールの温度は 120°C であった。成形されたシートは、 $1, 1, 1$ -トリクロロエタン中に10分間浸漬し、流動パラフィンを抽出した後乾燥した。ポリエチレン及びポリフッ化ビニリデンは抽出されていなかった。さらに 60°C の 25% 苛性ソーダ中に60分間浸漬して、微粉珪酸を抽出した。ポリエチレン及びポリフッ化ビニリデンは抽出されていなかった。さらに、水洗して乾燥して微多孔膜とした。さらに、微多孔膜を 125°C の雰囲気下、ストレッチャーで、幅方向に4倍、機械方向方向に2倍延伸して、セパレータを得た。得られたセパレータの特性を表1に示した。

【0024】

【実施例2】粘度平均分子量50万の高密度ポリエチレン $8\text{wt}\%$ 、粘度平均分子量28万の高密度ポリエチレン $24\text{wt}\%$ 、重量平均分子量46万のポリフッ化ビニリデン $8\text{wt}\%$ 、微粉珪酸 $18\text{wt}\%$ 、流動パラフィン $42\text{wt}\%$ を使用した以外は、実施例1と同様に実施した。なお、ポリエチレン組成物の粘度平均分子量は、40万未満であった。また、可塑剤抽出及び微粉珪酸抽出時に、ポリエチレン及びポリフッ化ビニリデンは抽出されていなかった。得られたセパレータの特性を表1に示した。

【0025】

【実施例3】粘度平均分子量50万の高密度ポリエチレン8wt%、粘度平均分子量28万の高密度ポリエチレン18wt%、粘度平均分子量が12万の直鎖状低密度ポリエチレン6wt%、重量平均分子量24万のポリフッ化ビニリデン8wt%、微粉珪酸18wt%、流動パラフィン42wt%を使用した以外は、実施例1同様に実施した。なお、ポリエチレン組成物の粘度平均分子量は、40万未満であった。また、可塑剤抽出及び微粉珪酸抽出時に、ポリエチレン及びポリフッ化ビニリデンは抽出されていなかった。得られたセパレータの特性を表1に示した。

【0026】

【実施例4】粘度平均分子量50万の高密度ポリエチレン8wt%、粘度平均分子量28万の高密度ポリエチレン18wt%、重量平均分子量24万のポリフッ化ビニリデン12wt%、微粉珪酸18wt%、流動パラフィン42wt%を使用した以外は、実施例1と同様に実施した。なお、ポリエチレン組成物の粘度平均分子量は、*

*40万未満であった。また、可塑剤抽出及び微粉珪酸抽出時に、ポリエチレン及びポリフッ化ビニリデンは抽出されていなかった。得られたセパレータの特性を表1に示した。

【0027】

【実施例5】粘度平均分子量50万の高密度ポリエチレン10wt%、粘度平均分子量28万の高密度ポリエチレン22wt%、粘度平均分子量が12万の直鎖状低密度ポリエチレン10wt%、重量平均分子量24万のポリフッ化ビニリデン8wt%、微粉珪酸13wt%、流動パラフィン37wt%を使用した以外は、実施例1同様に実施した。なお、ポリエチレン組成物の粘度平均分子量は、40万未満であった。また、可塑剤抽出及び微粉珪酸抽出時に、ポリエチレン及びポリフッ化ビニリデンは抽出されていなかった。得られたセパレータの特性を表1に示した。

【0028】

【表1】

| | 気孔率 (%) | 弾性率 (kg/cm ²) | BP (kg/cm ²) | 膜厚 (μm) | 含浸時間 (分) |
|------|------------|------------------------------|-----------------------------|------------|-------------|
| 実施例1 | 58 | 3500 | 3.2 | 35 | 1分以下 |
| 実施例2 | 58 | 4000 | 3.5 | 35 | 1分以下 |
| 実施例3 | 58 | 3200 | 3.2 | 35 | 1分以下 |
| 実施例4 | 58 | 3500 | 3.3 | 35 | 1分以下 |
| 実施例5 | 58 | 3200 | 3.4 | 35 | 1分以下 |
| 比較例1 | 53 | 7000 | 4.3 | 25 | 2分以上 |

【0029】

【比較例1】粘度平均分子量300万の高密度ポリエチレン11wt%、粘度平均分子量48万の高密度ポリエチレン8.8wt%、重量平均分子量20万のエチレン-プロピレンラバー（日本合成ゴム（株）社製のEPO1P）2.2wt%、微粉珪酸21wt%、DOP57wt%をヘンシェルミキサーで混合し、該混合物をφ30mmの二軸押し出し機に450mm幅のTダイを取り付けたシート製造装置で厚さ150μmのシート状に成形した。

【0030】成形されたシートは、1, 1, 1-トリクロロエタン中に10分間浸漬し、DOPを抽出した後乾※50

※燥し、さらに60℃の25%苛性ソーダ中に60分間浸漬して、微粉珪酸を抽出した後、水洗して乾燥し、微多孔膜とした。さらに、該微多孔膜を125℃に加熱された一軸ロール延伸機により膜厚が25μmになるよう延伸し、115℃の雰囲気下で5秒間熱処理を行い、セパレータとした。得られたセパレータの特性を表1に示す。

【0031】

【実施例6】実施例1のセパレータを、80mm×80mmの大きさに切り出し、厚さ3mmの50mm×50mmテフロン板に四隅固定し、表2に示す条件で、電解液（プロピレンカーボネート 50体積%、ジメトキシ

エタン 50体積%、過塩素酸 1mol/dm^3) 中に浸漬させた後、取り出し25℃下で交流電気抵抗を測定した。測定結果を、表2に示す。また、電解液を含浸させたセパレータの温度は電解液の温度と同じであった。

【0032】

*

| | 浸漬保持時間 | 浸漬温度 | 交流電気抵抗 |
|------|--------|------|-------------------------------|
| 実施例6 | 1分 | 25℃ | $1.4\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
| | 1分 | 65℃ | $1.3\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
| | 10分 | 65℃ | $1.2\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
| | 1分 | 75℃ | $0.8\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
| 比較例2 | 1分 | 25℃ | $1.6\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
| | 1分 | 65℃ | $1.6\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
| | 10分 | 65℃ | $1.7\Omega \cdot \text{cm}^2$ |
| | 1分 | 75℃ | $1.8\Omega \cdot \text{cm}^2$ |

* 浸漬保持時間とは、25℃から2℃/minの昇温速度で昇温し、表-2に示される浸漬温度で保持する時間を言う。

* 浸漬温度とは、25℃から2℃/minの昇温速度で昇温し、表-2に示される浸漬時間保持する温度を言う。

【0034】

【発明の効果】本発明のセパレータは、ポリエチレンにポリフッ化ビニリデンを所定量混合することにより、電解液の含浸性に優れ、また電解液を含浸後のセパレータは交流電気抵抗が低いという特徴を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセパレータの交流電気抵抗測定における組立の概略図。

【図2】本発明のセパレータのプロピレンカーボネート含浸時間測定における概念図。

【符号の説明】

*【比較例2】比較例2のセパレータを実施例6と同様に電解液含浸処理を実施した。得られた結果は、表2に示した。

【0033】

【表2】

※1 電極

2 テフロンパッキン

3 セパレータ

4 外径2cm、内径1cm、厚さ1mmのテフロンパッキン

5 電極

6 ガラス板

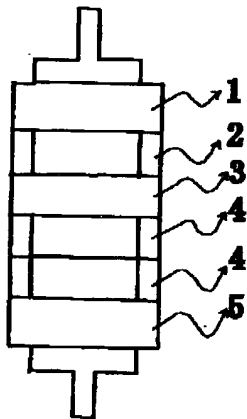
7 セパレータ

8 ガラス容器

40 9 プロピレンカーボネート

※

【図1】



【図2】

